

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007060162

WPI Acc No: 1987-060159/ 198709

XRAM Acc No: C87-025126

XRPX Acc No: N87-045461

Magnetic toner - includes metallic iron powder in binder resin and fatty acid ester wax etc. as mould release agent

Patent Assignee: KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD (KONS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62014166	A	19870122	JP 85151247	A	19850711	198709 B

Priority Applications (No Type Date): JP 85151247 A 19850711

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 62014166	A	13		

Abstract (Basic): JP 62014166 A

Magnetic toner includes magnetic powder composed of particles in which 50-100 wt.% of metallic iron exists in binder resin, and a mould release agent selected from (a) fatty acid ester wax, (b) partially saponified fatty acid ester wax, (c) fatty acid amide wax, and (d) higher fatty acid wax.

USE/ADVANTAGE - Toner having high magnetic properties can be obtd., and fogging of the image can be prevented. By including mould release agent having good solubility to binder resin, anti-offset properties of toner can be improved. Fixed image has high strength to mechanical external force, thereby preservation of image can be improved.

In an embodiment average particle dia. of magnetic particles is not more than 3 microns, pref. not more than 1.5 microns and satd. magnetisation in 10000 Oe magnetic field of magnetic particles is more than 130 emu/g desired. Fe₃O₄, MOFe₂O₃, (MO is oxide of combination of one or more than one of Ba, Co, Sr, Pb and Xn, Ni, Cu, Mn, Li), can be used with metallic iron.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-14166

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月22日

G 03 G 9/08

1 0 1

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 磁性トナー

⑯ 特 願 昭60-151247

⑰ 出 願 昭60(1985)7月11日

⑱ 発 明 者	粕 谷 隆 平	八王子市石川町2970番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	小 泉 文 夫	八王子市石川町2970番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	大 導 寺 恒 雄	八王子市石川町2970番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	中 原 五 月	八王子市石川町2970番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 出 願 人	小西六写真工業株式会 社	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	
⑲ 代 理 人	弁理士 大井 正彦		

明 細 書

1. 発明の名称 磁性トナー

2. 特許請求の範囲

1) バインダー樹脂中に、金属鉄が50~100重量%の割合で存在する粒子からなる磁性体粉末と、下記(イ)乃至(ニ)に示した群から選ばれる離型剤とが含有されてなることを特徴とする磁性トナー。

(イ) 脂肪酸エステルワックス

(ロ) 部分ケン化脂肪酸エステルワックス

(ハ) 脂肪酸アミドワックス

(ニ) 高級脂肪酸ワックス

2) バインダー樹脂中に、さらに有彩色着色剤が含有されてなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の磁性トナー。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真法、静電印刷法、静電記録法、磁気記録法などにおいて形成される潜像を現像するための磁性トナーに関するものである。

(従来の技術)

現在において、或る画像情報に基づいて可視画像を形成する方法として、静電潜像或いは磁気潜像を経由する方法が広く利用されている。静電潜像を経由する方法においては、与えられた画像情報により静電潜像を形成してこれを現像剤により現像し、得られるトナー像を通常は転写紙に転写して定着せしめて可視画像を形成する。このような画像形成方法における静電潜像を現像するための現像剤としては、粉体現像剤がその取り扱いの容易さの点から實用されている。粉体現像剤は、バインダー樹脂の粒子体中に着色剤などが含有されてなるトナーに、鉄粉、ガラスビーズなどよりなるキャリアを混合してなるいわゆる二成分系現像剤と、バインダー樹脂の粒子体中に磁性体粒子の粉末などが含有されてなる磁性トナーのみよりなり、キャリアと混合されずに使用されるいわゆる一成分系現像剤とに大別することができ、後者の一成分系現像剤は、二成分系現像剤におけるように使用に伴ってトナー濃度に変化する、という問題を本質的に有していない点で好ましいもので

ある。

従来において磁性トナーは、通常、バインダー樹脂中に、マグネタイトなどの鉄の酸化物よりなる磁性体粒子の粉末と、その他のトナー成分とが分散含有されて構成される。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、斯かるマグネタイトなどの鉄の酸化物よりなる磁性体粒子は通常黒色であり、従って仮に有彩色着色剤を含有させてもその有彩色の発現性が低く、結局多様な色彩のカラー磁性トナーを得ることは困難である。

これに対して、

(1) マグネタイトなどの鉄の酸化物よりなる磁性体粒子の含有割合を小さくする技術手段、

(2) 有彩色着色剤を多量に含有させる技術手段、

(3) ェーヘマタイト、フェライトなどのような黒色以外の色相を有する磁性体粒子を用いる技術手段、

などの技術手段を採用することが考えられる。

しかしながら、上記(1)の技術手段では、マグネ

タイトなどの鉄の酸化物よりなる磁性体粒子はその磁化能が小さいため、磁性トナーとして必要な磁気特性が得られなくなり、このため得られる画像にカブリが発生したり、現像器からのトナー飛散が生ずるという問題点があり、上記(2)の技術手段では、有彩色着色剤は通常染料或いは顔料よりなり、これをトナー粒子体中に多量に含有させるとトナーの軟化点が上昇し、トナー像の熱定着時において定着性が悪化するようになるという問題点があり、また上記(3)の技術手段では、セピア系や赤色系の有彩色着色剤を含有させてそのような有彩色を呈する画像を形成することはできるものの、他の有彩色例えば緑色系の画像を形成することができる磁性トナーを得ることが困難であり、従って得られる画像の色彩が限定され、またフェライトを用いる場合にはコストが高くなる問題点があり、結局上記のいずれの技術手段によっても多様なカラー画像を形成することができるカラー磁性トナーを得ることは困難である。

また定着プロセスにおいては熱効率がなくて他

の方式に比して有利な熱ローラ定着方式が広く採用されているが、この熱ローラ定着方式においては、定着時に像を構成するトナーの一部が熱ローラの表面に転移し、これが次に送られて来る転写紙等に再転移して画像を汚す、いわゆるオフセット現象が生じ易くなる傾向がある。

しかるに、カラートナーの場合においては、有彩色着色剤が黒色トナーに通常用いられるカーボンブラックに比して一般に粒径によって小径の微粒子とすることが困難であり、またバインダー樹脂に対する相溶性も小さいことから、当該有彩色着色剤のバインダー樹脂に対する分散性が不十分となり易く、従って十分な色濃度並びに隠蔽能を得ることが難しい。これに対してカラートナーの色濃度並びに隠蔽能を高めるためにトナー粒子中における有彩色着色剤の含有割合を大きくすることも考えられるが、そのようにすると、粒径の大きい有彩色着色剤粒子がトナー粒子中に高密度で存在することとなる結果、トナー粒子が割れ易くなるばかりか、当該トナーの軟化点が上昇して定

着が困難となるうえ、溶融時のトナーの弾性が低下してオフセット現象が生じ易くなる問題点がある。

また有彩色着色剤が黒色トナーにおけるカーボンブラックに比して一般に粒径が大きいことから、カラートナー粒子表面の平滑性が黒色トナーより劣り、このため定着されたカラートナー像の表面摩擦係数は黒色トナー像のそれより一般に大きく、そのため仮にカラートナー像と黒色トナー像とが転写材に対して同等の固着強度で定着されていたとしても、カラートナー像の方が黒色トナー像に比して擦り取られ易く、従って定着後のトナー像の保存安定性が劣る問題点がある。

(発明の目的)

本発明は以上の如き事情に基いてなされたものであって、その目的は、良好な磁気特性を有していてカブリのない画像を形成することができ、しかもオフセット現象の発生を伴わずに優れた定着画像を形成することができ、そのうえ有彩色着色剤の色彩を十分に発現させることができて多様な

色彩のカラー画像を形成することを可能にする磁性トナーを提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明の磁性トナーは、バインダー樹脂中に、金属鉄が50～100重量%の割合で存在する粒子からなる磁性体粉末と、下記(イ)乃至(ニ)に示した群から選ばれる離型剤とが含有されてなることを特徴とする。

(イ) 脂肪酸エステルワックス

(ロ) 部分ケン化脂肪酸エステルワックス

(ハ) 脂肪酸アミドワックス

(ニ) 高級脂肪酸ワックス

斯かる構成によれば、磁性体粉末が特定のものであるため、磁化能が大きくて良好な磁気特性を得ることができ、しかも磁性トナー粒子中には特定の離型剤が含有されているため、優れた非オフセット性がトナーに付与されると共にトナー粒子表面の平滑性が向上し、このため定着画像においてはこすれなどの機械的外力に対しても十分な強度を有するものとなり、その上磁性体粉末はそれ

自身無色或いは灰色に近い色相を呈するものであるので、有彩色着色剤が含有されたときにはその有彩色着色剤の含有量に相応した色彩が十分に現れるようになる。

以下本発明について具体的に説明する。

本発明においては、バインダー樹脂中に、金属鉄が50～100重量%の割合で存在する粒子(以下単に「磁性粒子」ともいう。)からなる磁性体粉末と、前記(イ)乃至(ニ)に示した群から選ばれる離型剤と、その他の必要なトナー成分とを含有せしめて磁性トナーを構成する。

そしてカラー磁性トナーとする場合においては、バインダー樹脂中に、金属鉄が50～100重量%の割合で存在する粒子からなる磁性体粉末と、前記(イ)乃至(ニ)に示した群から選ばれる離型剤と、さらに有彩色着色剤と、その他の必要なトナー成分とを含有せしめてカラー磁性トナーを構成する。

なお、金属鉄が50～100重量%の割合で存在する粒子とは、1個の粒子において組成成分として金属鉄の割合が50～100重量%であるものをいう。

ここで「金属鉄」とは鉄を除いた他の元素と化合物を作っていない、鉄成分そのものをいう。

前記磁性粒子において金属鉄の割合は50～100重量%であるが、好ましくは60重量%以上である。この割合が50重量%未満の場合には、磁性粒子それ自身が黒色性を帯びた色相を有するものとなり、このため多彩な色彩のカラー画像を形成することができるカラー磁性トナーを得ることが困難となる。

前記磁性粒子の大きさは、平均粒径が3 μ m以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.5 μ m以下である。この平均粒径が3 μ mを超える場合にはトナー粒子体中に良好に分散した状態で磁性粒子を含有させることが困難となる場合があり、この場合には磁性トナーとして必要な磁気特性が得られなくなることがある。ここでいう平均粒径は「サブ シーブ サイザー (Sub Sieve Sizer) (フィッシャー社製) により測定したときの値である。

前記磁性粒子は、10000 Oe における磁界での

飽和磁化が130emu/g以上であることが好ましく、この飽和磁化の値が130emu/g未満の場合には、磁性トナーに必要な磁気特性を得るためにトナー粒子中に必要とされる磁性粒子の含有割合が大きくなり、このためトナー像の熱定着時において定着性が低下する場合がある。

トナー粒子中における磁性粒子の含有割合は10～70重量%であることが好ましく、さらに好ましくは20～55重量%である。この割合が10重量%未満では必要な磁気特性が得られず、一方この割合が70重量%を超える場合にはトナーの熱定着時において定着性が低下する場合がある。

前記磁性粒子において、金属鉄以外の組成成分としては、例えば Fe_3O_4 、 $MgFe_2O_4$ (ただし、Mgは、Ba、Co、Sr、Pb 及び Zn、Ni、Cu、Mn、Li、その他のうちの1つ或いは2つ以上が組合わされたものの酸化物を要す。) などである。

前記磁性粒子において50～100重量%の金属鉄を組成成分として有するものとするための方法としては、例えば鉄元素を含む鉄酸化物或いはこれ

らの合金を還元する方法を挙げることができる。

粘性トナーにおけるバインダー樹脂としては、特に限定されず種々の樹脂を用いることができる。

例えばバインダー樹脂としてポリエステル樹脂を用いる場合において、当該ポリエステル樹脂を得るために用いられるアルコールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオールなどのジオール類、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンのビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールAなどのエーテル化ビスフェノール類、これらを炭素数3~22の飽和もしくは不飽和の炭化水素基で置換した二価のアルコール単量体、その他の二価のアルコール単量体を挙げることができる。

またポリエステル樹脂を得るために用いられる

リオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン、その他を挙げることができる。

また三価以上の多価カルボン酸単量体としては、例えば1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、エンボール三量体酸、これらの酸無水物、その他を挙げることができる。

以上のような三官能以上の多官能性単量体による成分は、重合体における構造単位としてのアルコール成分又は酸成分の各々における5~80モル%の割合で含有されるのが望ましい。

カルボン酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらを炭素数3~22の飽和もしくは不飽和の炭化水素基で置換した二価の有機酸単量体、これらの酸の無水物、低級アルキルエステルとリノレイン酸の二量体、その他の二価の有機酸単量体を挙げることができる。

バインダー樹脂として用いるポリエステル樹脂を得るためには、以上の二官能性単量体のみによる重合体のみでなく、三官能以上の多官能性単量体による成分を含有する重合体を用いることも好適である。斯かる多官能性単量体である三価以上の多価アルコール単量体としては、例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、蔗糖、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタント

バインダー樹脂として用いることができるその他の樹脂としては、例えばモノオレフィン系単量体或いはジオレフィン系単量体の重合体もしくは共重合体を挙げることができる。斯かる重合体或いは共重合体を得るためのモノオレフィン系単量体としては、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*α*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレンなどのスチレン類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン系不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビ

ニルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロロアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸*n*-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸*n*-オクチル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ステアリル、メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチル、メタアクリル酸ジエチルアミノエチルなどの α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタアクリル酸誘導体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなど

バインダー樹脂として用いることができるさらにその他の樹脂としては、例えばエポキシ樹脂を挙げることができる。エポキシ樹脂を得るための組成成分としては、例えばビスフェノールAとエピクロロヒドリン、その他を挙げることができる。このうち特にビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。

本発明に係る磁性トナーにおいて必須の構成成分である離型剤は、前記(イ)乃至(ニ)に示した群から選ばれるものであり、単独で用いてもよいし、或いは2種以上のものを組合わせて用いてもよい。斯かる離型剤の含有割合は、磁性トナーに対して1~10重量%の範囲内とされる。この割合が1重量%未満の場合には、離型剤としての効果が発揮されず、従ってオフセット現象の発生を十分に防止することができず、また良好な定着性を得ることができない。一方この割合が10重量%を超える場合には、磁性トナーの流動性が低下するようになり、このため現像性及び転写性が低下して良好な画像を形成することが困難となり、また現像ス

のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピリドンなどのN-ビニル化合物類；ビニルナフタレン類；その他を挙げることができる。

またジオレフィン系単量体としては、例えばブロパジエン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、ペンタジエン、ヘキサジエンなどを挙げることができる。

これらのモノオレフィン系単量体或いはジオレフィン系単量体は単独で用いてもよいし、複数のものを組合わせて用いてもよく、重合して共重合体を与える組合わせとすることもでき、この場合には特にスチレン-アクリル共重合体が好ましい。

またジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどの架橋剤を上記単量体に対して反応させて得られる架橋重合体もバインダー樹脂として用いることができる。

リーブ或いは潜像支持体に離型剤が付着して皮膜を形成し、その機能を阻害するようになる。

斯かる離型剤の具体例を下記に示す。

(イ) 脂肪酸エステルワックス及び(ロ)部分ケン化脂肪酸エステルワックス

約30~130℃の融点を有する脂肪酸エステルまたはその部分ケン化物よりなるワックスであり、この脂肪酸エステルまたはその部分ケン化物は、飽和もしくは不飽和の脂肪酸類に飽和もしくは不飽和の脂肪族アルコール類を反応させて得られるエステル類、またはこのエステル類を、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、鉛、アルミニウム、バリウム、亜鉛などの金属の水酸化物で部分ケン化して得られるものである。

原料成分である飽和もしくは不飽和の脂肪酸類としては、低級もしくは高級のいずれでもよく、例えばパレリン酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、

ステアリン酸、ノンデシル酸、アラヒン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、ヘントリアコンタノン酸、ドトリアコンタノン酸、テトラトリアコンタノン酸、ヘキサトリアコンタノン酸、オクタトリアコンタノン酸、トウハク酸、リンデル酸、ラウロレイン酸、ツツ酸、ミリストレイン酸、ゾーマリン酸、ベトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、ガドレン酸、エルシン酸、ブラシジン酸、セラコレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、エリオステアリン酸、リノエライジン酸、パリナリン酸、アラキドン酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、その他炭素原子数が9~19のメチレン基を有するジカルボン酸などを挙げることができる。

また他の原料成分である飽和もしくは不飽和の脂肪族アルコール類としては、低級もしくは高級のいずれでもよく、また1価アルコールでも多価アルコールでもよく、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチル

アルコール、アミルアルコール、カブロイアルコール、カブリルアルコール、カプリルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナビルアルコール、セリルアルコール、コリヤニルアルコール、ミリスルアルコール、メリシルアルコール、ラクセリルアルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール、2-ブテノール-1、2-ペンテノール-1、3-ヘキセノール-1、2-ヘプテノール-1、10-ウンデセノール-1、11-ドデセノール-1、12-トリデセノール-1、オレイルアルコール、エライジルアルコール、リノレイルアルコール、リノレニルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2-ブテン-1、4-ジオール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、2-メチ

ル-1,3-ペンタンジオール、2,4-ヘプタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、ヘキサデカン-1,2-ジオール、オクタデカン-1,2-ジオール、エイコサン-1,2-ジオール、ドコサン-1,2-ジオール、テトラコサン-1,2-ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどを挙げることができる。

また脂肪酸類と脂肪族アルコール類のいずれかが低級のものである場合には他方が高級であるものが好ましい。そしてこれらの脂肪酸類と脂肪族アルコール類よりなるエステル類のうちでも脂肪酸類としては炭素原子数が5以上のものが好ましく、さらにエステル類において炭素原子数の合計が20以上であるものが好ましい。

これらの脂肪酸エステルワックス及び部分ケン化脂肪酸エステルワックスは、単独で用いてもよ

いし、2種以上のものを混合して用いてもよい。即ち2種以上の脂肪酸エステルワックスを混合した組成からなる混合体、或いは脂肪酸エステルワックスと部分ケン化脂肪酸エステルワックスとを混合した組成からなる混合体、また或いは2種以上の部分ケン化脂肪酸エステルワックスを混合した組成からなる混合体として用いてもよい。

このような脂肪酸エステルワックス及び部分ケン化脂肪酸エステルワックスとして市販されているものとしては下記の如きものを挙げることができる。なおこれらの市販品のなかには、2種以上のものが混合された組成を有するものもある。

(脂肪酸の低級アルコールエステル)

「ブチルステアレート」(川研フアインケミカル社製)

「ブチルステアレート」(花王石鹼社製)

(脂肪酸の多価アルコールエステル)

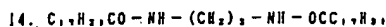
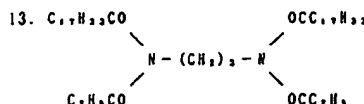
「ニッサンカスターワックス-A」(日本油脂社製、グリセロールトリ-1,2-ヒドロキシステアレート)

「ダイヤモンドワックス」(新日本理化学社製)
 「ヒマ硬」(川研ファインケミカル社製)
 (脂肪酸の高級アルコールエステル)
 「スバームアセチ」(日本油脂社製、セチルパ
 ルミチート)
 「ヘキストワックス-E」(ヘキストジャパン
 社製、モンタン酸のエチレングリコールエ
 ステル)
 「ヘキストワックス-OP」(ヘキストジャパ
 ン社製、モンタン酸のブチレングリコールエ
 ステルの部分ケン化物)
 (脂肪酸と多価アルコールの部分エステル)
 「モノグリ-M」(日本油脂社製、α-グリセ
 ロールモノステアレート)
 「脂肪酸モノグリセライドR-60」(松本油脂
 製菓社製、ステアリン酸モノグリセライド)
 「脂肪酸モノグリセライドR-80」(松本油脂
 製菓社製、オレイン酸-ステアリン酸-モノ
 グリセライド)
 「リケマール-S-200」(理研ビタミン油社

製、グリセリンステアレート)
 「リケマール-B-100」(理研ビタミン油社
 製、グリセリンモノベヘネート)
 「リケマール-S-300」(理研ビタミン油社
 製、ソルビタンモノステアレート)
 「リケマール-PS-100」(理研ビタミン油
 社製、プロピレングリコールモノステアレ
 ート)
 「ATMUL(アトムル)-T-95」(花王アト
 ラス社製、高純度モノグリセライド)
 (混合系エステル)
 「VLTN-4」(川研ファインケミカル社製)
 「VLT-L」(川研ファインケミカル社製)
 「K-3 Wax」(川研ファインケミカル社製)
 「ライスワックス」(野田ワックス社製)
 「カルナウバワックス」(野田ワックス社製)
 (ハ) 脂肪酸アミドワックス
 約100~180℃の融点を有するアルキレンビス脂
 肪酸アミド化合物よりなるワックスであり、例え
 ば下記の如き構造式で表されるものを代表例とし

て挙げることができる。

1. $C_{18}H_{35}CO-NH-(CH_2)_8-NH-OCC_{18}H_{35}$
2. $C_{18}H_{35}CO-NH-(CH_2)_8-NH-OCC_{18}H_{35}$
3. $C_{18}H_{35}CO-NH-(CH_2)_8-NH-OCC_{18}H_{35}$
4. $C_{18}H_{35}CO-NH-(CH_2)_8-NH-OCC_{18}H_{35}$
5. $C_{18}H_{35}CO-NH-(CH_2)_8-NH-OCC_{18}H_{35}$
6. $C_{18}H_{35}CO-NH-CH_2-NH-OCC_{18}H_{35}$
7. $C_{18}H_{35}CO-NH-(CH_2)_8-NH-OCC_{18}H_{35}$
8. $C_{18}H_{35}CO-NH-CH_2-NH-OCC_{18}H_{35}$
9.
$$\begin{array}{ccc} C_{18}H_{35}CO & & OCC_{18}H_{35} \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & N-(CH_2)_8-N & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ C_{18}H_{35}CO & & OCC_{18}H_{35} \end{array}$$
10.
$$\begin{array}{ccc} C_{18}H_{35}CO & & OCC_{18}H_{35} \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & N-CH_2-N & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ CH_3CO & & OCC_{18}H_{35} \end{array}$$
11.
$$\begin{array}{ccc} C_{18}H_{35}CO & & OCC_{18}H_{35} \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & N-(CH_2)_8-N & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ C_{18}H_{35}CO & & OCC_{18}H_{35} \end{array}$$
12. $C_{18}H_{35}CO-NH-CH_2-NH-OCC_{18}H_{35}$



なお、市販されている脂肪酸アミドワックスと
 しては、例えば下記の如きものを挙げることがで
 きる。

「ビスアミド」(日本水素工業社製)
 「プラストフロー」(日東化学社製)
 「ダイヤミッド 200ビス」(日本水素工業社製)
 「ルブロンE」(日本水素工業社製)
 「アルフローH50S」(日本油脂社製)
 「アルフローV-60」(日本油脂社製)
 「アמיד-6L」(川研ファインケミカル社製)
 「アמיד-7S」(川研ファインケミカル社製)
 「アמיד-6H」(川研ファインケミカル社製)
 「アーモワックス-EBS」(ライオンアーマー
 社製)
 「ヘキストワックスC」(ヘキストジャパン社製)
 「ノブコワックス-22DS」(ノブコケミカル社

製)

「アドバックス-280」(アドバンス社製)
「カオーワックス-E B」(花王石鹼社製)
「バリシン-285」(ペーカースターオイル社製)

(ニ) 高級脂肪酸ワックス

高級脂肪酸ワックスとしては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リシノール酸、アラキシン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セラコレイン酸など、或いはこれらの混合物よりなるワックスを挙げることができる。

なお、市販されている高級脂肪酸ワックスとしては、例えば下記の如きものを挙げることができる。

「F-3」(川研フラインケミカル社製)
「V L Z-200」(川研フラインケミカル社製)
「桜、松、竹、椿の各印の粉末ステアリン酸」

(日本油脂社製)

「牛脂極度」(日本油脂社製)

「カオーワックス S S」(花王石鹼社製)
「ヘキストワックス S」(ヘキストジャパン社製)

本発明磁性トナーをカラートナーとする場合に用いることができる有彩色着色剤としては、各種の有機顔料及び無機顔料、或いは各種の有彩色染料を挙げることができるが、色彩の鮮明な、耐光性及び隠蔽性の高い有機有彩色顔料が好ましい。具体的には例えば下記の如きものを挙げることができる。尚下記の例示物質は、カラーインデックス第3版1971同増補1975に記載されたC.I.名称番号、及びそれに該当する商品名の一例で示した。

C.I.ピグメントレッド 5

(パーマネントカーミン FB、ヘキストジャパン社製)

C.I.ピグメントレッド 48:1

(スミカブリントレッド C、住友化学社製)

C.I.ピグメントレッド 53:1

(クロモフタールマゼンタ G、チバ・ガイギー社製)

C.I.ピグメントレッド 57:1

「N A A 222」(日本油脂社製)

「N A A 221」(日本油脂社製)

「Lunac S-40」(花王石鹼社製)

「Lunac S-90」(花王石鹼社製)

「Lunac S-30」(花王石鹼社製)

「Lunac 8-55」(花王石鹼社製)

「Lunac 8-95」(花王石鹼社製)

「Lunac 10-95」(花王石鹼社製)

「M Y-85」(花王石鹼社製)

「M Y-95」(花王石鹼社製)

「P-85」(花王石鹼社製)

「P-95」(花王石鹼社製)

「S-10」(花王石鹼社製)

「S-20」(花王石鹼社製)

「T-S-2」(花王石鹼社製)

「T-S-4」(花王石鹼社製)

「T-D-2」(花王石鹼社製)

「T-D-4」(花王石鹼社製)

「カオーワックス M-80」(花王石鹼社製)

「カオーワックス 85パウダー」(花王石鹼社製)

(スミカブリントカーミン 68C、住友化学社製)

C.I.ピグメントレッド 123

(カヤセツトレッド E-B、日本化薬社製)

C.I.ピグメントレッド 139

(カヤセツトレッド E-GR、日本化薬社製)

C.I.ピグメントレッド 144

(クロモフタールレッド BRN、チバ・ガイギー社製)

C.I.ピグメントレッド 149

(PVファストレッド B、ヘキストジャパン社製)

C.I.ピグメントレッド 166

(クロモフタールスカーレット R、チバ・ガイギー社製)

C.I.ピグメントレッド 177

(クロモフタールレッド A3B、チバ・ガイギー社製)

C.I.ピグメントレッド 178

(カヤセツトレッド E-GG、日本化薬社製)

C.I.ピグメントレッド 222

(クロモフタールレッドマゼンタ G、チバ・ガイ

ギー社製)

C.I.ピグメントオレンジ 31

(クロモフタルオレンジ 4R、チバ・ガイギー社製)

C.I.ピグメントオレンジ 43

(ホスタバームオレンジ GR、ヘキスト社製)

C.I.ピグメントイエロー 17

(ファストイエロー GBPN、住友化学社製)

C.I.ピグメントイエロー 14

(ベンジジンイエロー OT、デュボン社製)

C.I.ピグメントイエロー 138

(パリオートルイエロー L0960HD、バスフ社製)

C.I.ピグメントイエロー 93

(クロモフタルイエロー 3G、チバ・ガイギー社製)

C.I.ピグメントイエロー 94

(クロモフタルイエロー 6G、チバ・ガイギー社製)

C.I.ピグメントグリーン 7

(クロモフタルグリーン GP、チバ・ガイギー

社製)

C.I.ピグメントグリーン 36

(シアニングリーン S537-2V、大日精化社製)

C.I.ピグメントブルー 15:3

(スミカプリントシアニブルー GNR-0、住友化学社製)

C.I.ピグメントブルー 60

(クロモフタルブルー A3R、チバ・ガイギー社製)

C.I.ピグメントバイオレット 23

(スミカプリントファーストバイオレット RLH、住友化学社製)

また必要に応じて以上の物質と共にベンガラ、酸化チタン、カーボンブラックなどの無機顔料を併用することもできる。

また有彩色染料としては、例えばアゾ染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、キノイン染料、フクロシアニン染料などを挙げることができる。

これらの有彩色着色剤は、一種または二種以上

を組合せて用いることができ、その使用量は、トナーにおいて3~20重量%であることが好ましく、この使用量が3重量%未満の場合には、有彩色性が低くて十分な色彩のカラー画像を得ることが困難であり、一方20重量%を超える場合にはトナー像の熱定着時に定着性が低下し易い。

その他のトナー成分としては、荷電制御剤、流動性向上剤及び潜像支持体の研削剤、潜像支持体のクリーニング性向上剤などを挙げることができる。

荷電制御剤としては、例えば特公昭41-2427号公報に記載されているような正の摩擦帯電性を有するフェットシュバルツ HBN (Fetttschwarz HBN; C.I. No. 26150)、アルコールに可溶なニグロシン

(Nigrosin; C.I. No. 50415)、スーダントーフシュバルツ BB (Sudan tiefschwarz BB; ソルベントブラック 3; C.I. No. 26150)、ブリリアントスピリットシュバルツ TN (Brillantspritschwarz TN; ファルベン、ファブリケン、バイア社製)、ザボンシュバルツ X (Zaponschwarz X; ファルベルケ、

ヘキスト社製)、負に摩擦帯電性を有するセレスシュバルツ (R) G (Cereschwarz (R) G; ファルベン、ファブリケン、バイア社製)、クロモゲンシュバルツ ET00 (Chromogen schwarz ET00; C.I. No. 14645)、アゾオイルブラック (R) (Azo-Oil-Black (R); ナショナル、アニリン社製)、スピンプラック TRH (保土谷化学社製)、ボントロン S34 (オリエント化学社製)などの染料、その他フクロシアニブルーなどの顔料を挙げることができる。また酸化処理されたカーボンブラック及び正または負の荷電制御性の蓄を有する樹脂など是一種の荷電制御剤とみなすことができる。

またこれらの荷電制御剤のバインダー樹脂に対する相溶性を向上させるために、上記の如き物質を高級脂肪酸で造塩したうえでバインダー樹脂中に含有させてもよいし、或いは相溶性向上剤を共にバインダー樹脂中に含有させてもよい。

前記流動性向上剤及び潜像支持体の研削剤としては、例えばシリカ、アミノ変性シリカ、チタンホワイト、アルミナ、酸化セリウムなどの微粉末

を挙げることができる。これらの物質は、他のトナー成分と共にバインダー樹脂中に含有させてもよいし、或いは磁性トナー粉末を得た後に添加混合して磁性トナー粒子表面に被着させるようにしてもよい。

前記潜像支持体のクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛などの脂肪酸金属塩、或いはワッ素樹脂粉などを挙げることができる。

本発明の磁性トナーの製造方法としては、従来公知の一般的なトナーの製造方法を用いることができる。即ち例えばバインダー樹脂と、既述の如き磁性粒子からなる粉末と、その他必要に応じて添加されるトナー成分とをボールミルなどを用いて予備混合して均一に混合分散させ、次いで加熱ローラーを用いて練肉し、その後冷却して粉砕し、次いで所望の粒径のトナーを得るために必要に応じて分級し、以て平均粒径が5〜30 μ m、好ましくは5〜15 μ mの磁性トナーを得る。

なおここでいう磁性トナーの平均粒径とは、コールターカウンターを用いて測定したときの重量

バリウム、硝酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、タルク、粘土、ケイ酸、または金属酸化物の粉末などの存在下で通常の方法による懸濁重合を行う方法。

(3) ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキルスルフェート型アニオン乳化剤、ドデシルスルホン酸ソーダなどの界面活性剤の存在下で水性重合開始剤を用い窒素気流下で温度40〜90℃で通常の方法による乳化重合を行う方法。

(4) 窒素気流下で温度60〜120℃で適当な溶媒（例えばベンゼン、キシレン、エタノール、メチルエチルケトン）で希釈した状態で通常の方法による溶液重合を行う方法。

上記の如き方法により磁性トナーを製造する場合においては、用いる既述の如き磁性体粉末はそのpHが6以上であることが好ましい。また最も好ましい製造方法は懸濁重合を用いる上記(4)の方法である。

また磁性トナー粒子の表面に磁性粒子がむきだしの状態で露呈する場合には、磁性トナー粒子の

累積が50%における粒子径をいう。

また磁性トナーにおいては良好な流動性を得るためにその形状が球形であることが望ましい場合があり、この場合には上記の如き製造法に従って得られる磁性トナー粉末を例えば公知のスプレッドライヤーなどを用いて熱風中に噴霧することにより、トナー粒子の表面を瞬間的に溶融させて表面張力によってトナー粒子を球形化する方法が好適である。

磁性トナーのその他の製造方法としては、例えば既述の如き磁性体粉末の存在下でバインダー樹脂の単量体成分を重合して重合体を形成する方法を挙げることができる。この方法は工業的に安定した方法であり、かつ製造が容易である点で好ましい。具体的には例えば次のような方法を挙げることができる。

(1) 窒素気流下で温度60〜120℃で無溶媒状態で通常の塊状重合を行う方法。

(2) 窒素気流下で温度60〜120℃の水中で、例えばゼラチン、澱粉、ポリビニルアルコール、硫酸

摩擦帯電特性が磁性粒子の摩擦帯電性により懸影を受けるとあるので、磁性粒子をバインダー樹脂中に含有させる前に当該磁性粒子の表面を予め樹脂或いは高級脂肪酸で被覆するのが望ましい。このような目的で使用することができる高級脂肪酸としては、例えばステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸などがあり、これらの高級脂肪酸をトリクロロエチレン、ジクロロエタンなどの有機溶媒に溶解した溶液に磁性粒子を浸漬処理することにより簡単に被覆を行うことができる。

また本発明の磁性トナーにおいては、その抵抗率 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) が $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましい。ここで抵抗率 ρ とは、断面積1 cm^2 (F cm^2) の測定用セルに試料を0.03〜0.08 cm の深さ(h cm)に入れ、上面より1 kg の荷重を加え、直流の印加電圧(Vボルト)を変化させたときの電流値(iアンペア)を測定し、下記の式により計算されたものをいう。

$$\text{抵抗率 } \rho (\Omega \cdot \text{cm}) = \frac{V \times F}{i \times h}$$

(実施例)

以下本発明の実施例について説明するが、これらによって本発明が限定されるものではない。なお「部」は重量部を表わす。

実施例 1

架橋型ポリエステル樹脂 50 部
磁性粒子からなる粉末 50 部
(磁性粒子における金属鉄の割合：81重量%、
その他の組成成分：マグネタイト)

C.I.ピグメントレッド 5 9 部
(パーマネントカーミン FB、ヘキストジャパン社製)

離型剤 3 部
「ヘキストワックス OP」(ヘキストジャパン社製)

上記処方材料を、ボールミルにより混合分散し、溶融混練、粉碎、分級を行い、平均粒径が12 μ mの赤色の磁性トナー粉末を得、このトナー粉末に0.4重量%となる割合で疎水性シリカ微粉末「R-972」(日本アエロジル社製)を添加混合

し、以て赤色のカラー磁性トナーを製造した。この磁性トナーを「トナー 1」とする。

このトナー 1を用いて、感光体をセレン感光体とし、帯電電極及び転写電極の極性をプラス極性に変えた電子写真複写機「U-Bix 1200」(小西六写真工業社製)改造機により実写テストを行ったところ、カブリのない赤色画像が得られた。

次に、トナー 1について、定着性及びオフセット発生温度を調べた。結果を後述の第 1 表に示す。

定着性については、電子写真複写機「U-Bix 1600」(小西六写真工業社製)用定着器を用い、上ローラの温度を 190℃に設定した条件下でトナー像の定着を行い、得られた定着画像を「JKワイパー 150-S」(十條キンバリー社製)により擦り、当該 JKワイパー 150-S にトナーによる汚れが生じたか否かを調べた。第 1 表中、「○」はトナーによる汚れが殆ど発生せず定着が十分であることを表し、「×」はトナーによる汚れが発生して定着が劣っていることを表す。

オフセット発生温度については、電子写真複写

機「U-Bix 1600」(小西六写真工業社製)用定着器を用い、上ローラの設定温度を順次段階的に高くしながら各温度下においてトナー像の定着を行い、オフセット現象が発生した時の温度を求めた。

実施例 2

架橋型ポリエステル樹脂 50 部
磁性粒子からなる粉末 50 部
(磁性粒子における金属鉄の割合：65重量%、
その他の組成成分：マグネタイト)

C.I.ピグメントブルー 15:3 9 部
(スミカプリントシアニンプルー GNR-0、住友化学社製)

「ニグロシンベース EX」 2 部
(オリエント化学社製)

離型剤 3 部
「ヘキストワックス S」(ヘキストジャパン社製)

上記処方材料を、実施例 1と同様に処理してダークブルー色の磁性トナー粉末を得、このトナ

ー粉末に実施例 1と同様にして疎水性シリカ微粉末を添加混合し、以てダークブルー色のカラー磁性トナーを製造した。この磁性トナーを「トナー 2」とする。

このトナー 2を用いて、実施例 1と同様にして実写テストを行ったところ、得られた複写画像はカブリのないダークブルー色の画像であった。

次に、このトナー 2について実施例 1と同様にして定着性及びオフセット発生温度を調べた。結果を後述の第 1 表に示す。

実施例 3

架橋型ポリエステル樹脂 55 部
磁性粒子からなる粉末 45 部
(磁性粒子における金属鉄の割合：93重量%、
その他の組成成分：マグネタイト)

C.I.ピグメントブルー 15:3 2 部
(スミカプリントシアニンプルー GNR-0、住友化学社製)

C.I.ピグメントイエロー 17 7 部
(ファストイエロー GBPN、住友化学社製)

離型剤 3 部
「ヘキストワックスC」(ヘキストジャパン社製)

低分子量ポリプロピレン 2 部
「ビスコール 660P」(三洋化成社製)

上記処方材料を、実施例1と同様に処理して緑色の磁性トナー粉末を得、このトナー粉末に実施例1と同様に疎水性シリカ微粉末を添加混合し、以て緑色のカラー磁性トナーを製造した。この磁性トナーを「トナー3」とする。

このトナー3を用いて、実施例1と同様に実写テストを行ったところ、得られた複写画像はカブリのない緑色の画像であった。

次に、このトナー3について実施例1と同様に定着性及びオフセット発生温度を調べた。結果を後述の第1表に示す。

実施例4

実施例1における離型剤の代わりに、「カルナウワックス」(野田ワックス社製)の3部と、「ヘキストワックスC」(ヘキストジャパン社製)

(オリエント化学社製)

離型剤 3 部
「カルナウワックス」(野田ワックス社製)
低分子量ポリプロピレン 3 部

「ビスコール 660P」(三洋化成社製)

上記処方材料を、実施例1と同様に処理して赤色の磁性トナー粉末を得、このトナー粉末に実施例1と同様に疎水性シリカ微粉末を添加混合し、以て赤色のカラー磁性トナーを製造した。この磁性トナーを「トナー5」とする。

このトナー5を用いて、電子写真複写機「UBix 1200」(小西六写真工業社製)により実写テストを行ったところ、得られた複写画像はカブリのない赤色の画像であった。

次に、このトナー5について実施例1と同様に定着性及びオフセット発生温度を調べた。結果を後述の第1表に示す。

比較例1

実施例5において、離型剤を除いたほかは同様にして磁性トナーを製造した。この磁性トナーを

の3部とよりなる離型剤を用いたほかは実施例1と同様に磁性トナーを製造した。この磁性トナーを「トナー4」とする。

このトナー4を用いて、実施例1と同様に実写テストを行ったところ、得られた複写画像はカブリのない赤色の画像であった。

次に、このトナー4について実施例1と同様に定着性及びオフセット発生温度を調べた。結果を後述の第1表に示す。

実施例5

スチレン-アクリル共重合体 50 部
(スチレン:アクリル酸n-ブチル=75:25、
重量平均分子量 $M_w=12 \times 10^4$)

磁性粒子からなる粉末 50 部
(磁性粒子における金属鉄の割合:81重量%、
その他の組成成分:マグネタイト)

C.I.ピグメントレッド 5 9 部
(パーマネントカーミンFB、ヘキストジャパン社製)

「ニグロシンベース EX」 2 部

「比較トナー1」とする。

この比較トナー1について実施例1と同様に定着性及びオフセット発生温度を調べた。結果を後述の第1表に示す。

第 1 表

トナー	定着性	オフセット発生温度 (℃)
トナー1	○	230以上
トナー2	○	230以上
トナー3	○	230以上
トナー4	○	230以上
トナー5	○	230以上
比較トナー1	×	190

この第1表の結果から理解されるように、本発明に係るトナー1～5によれば、いずれも定着の十分な画像を形成することができ、しかもオフセット発生温度が高くてオフセット現象の生じにくいものである。これに対して比較トナー1によれば、離型剤を含有しないものであるため、得られる画像においては定着性が劣り、しかもオフセッ

ト発生温度が低くてオフセット現象が生じ易いものである。

〔発明の効果〕

本発明によれば、磁性体粉末を構成する粒子は、金属鉄が 50～100重量%の割合で存在するものであるから、得られる磁性トナーの磁化能が大きくて良好な磁気特性を得ることができ、従ってカブリのない画像を形成することができ、しかも特定の離型剤が含有されていてこれらの離型剤はバインダー樹脂との相溶性がよいため、優れた非オフセット性がトナーに付与されてオフセット現象の発生を防止することができるうえ、トナー粒子表面の平滑性が向上し、このため定着画像においてはこすれなどの機械的外力に対しても十分な強度を有するものとなり、従って定着画像の保存安定性が向上し、結局オフセット現象の発生を伴わずに定着性の良好な画像を形成することが可能となる。そして磁性体粉末はそれ自身無色或いは灰色に近い色相を呈するものであるので、有彩色着色剤が含有されたときにはその有彩色着色剤の含有

量に相応した色彩が十分に現れるようになり、その結果多彩な色彩のカラー画像を形成することができるカラー磁性トナーを得ることが可能となる。

代理人 弁理士 大 井 正 彦



THIS PAGE BLANK (USPTO)